

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants: SUGIMASA et al

Serial No.:

Filed: February 26, 2004

For: The Resin Composition Containing Rubber Component,
And Film And Electronic Part Using The Same

Group:

Examiner:

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Mail Stop: New Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

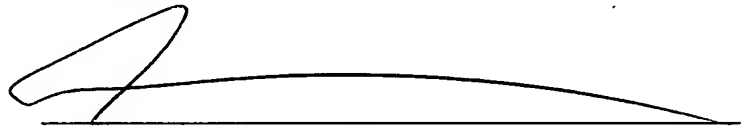
February 26, 2004

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119, applicant hereby claims the right of
priority based on Japanese Patent Application No. 2003-200182, filed July 23, 2003.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Alan E. Schiavelli', is written over a horizontal line.

Alan E. Schiavelli
Registration No. 32,087

AES/jla
(703) 312-6600

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 7月23日
Date of Application:

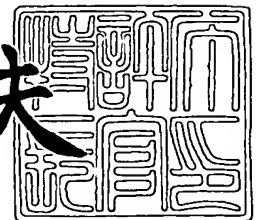
出願番号 特願2003-200182
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-200182]

出願人 株式会社日立製作所
Applicant(s):

2004年 2月23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3012250



【書類名】 特許願

【整理番号】 1102020141

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08F 2/44

【発明の名称】 ゴム成分を含む樹脂組成物及びそれを用いたフィルムと電気部品

【請求項の数】 8

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号
 株式会社 日立製作所 日立研究所内

 【氏名】 杉政 昌俊

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号
 株式会社 日立製作所 日立研究所内

 【氏名】 永井 晃

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号
 株式会社 日立製作所 日立研究所内

 【氏名】 山田 真治

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号
 株式会社 日立製作所 日立研究所内

 【氏名】 天羽 悟

【特許出願人】

 【識別番号】 000005108

 【氏名又は名称】 株式会社 日立製作所

【代理人】

【識別番号】 100075096

【弁理士】

【氏名又は名称】 作田 康夫

【電話番号】 03-3212-1111

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013088

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

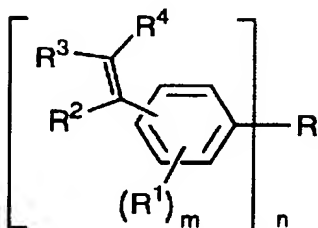
【発明の名称】 ゴム成分を含む樹脂組成物及びそれを用いたフィルムと電気部品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式：

【化 1】



(式中、Rは炭化水素骨格を表し、 R^1 は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を表し、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、mは1～4の整数、nは2以上の整数を表す。)

で示される多官能スチレン基を有する重量平均分子量1000以下の架橋成分と、スチレン残基を有する重量平均分子量5000以上のゴム成分を含有する樹脂組成物。

【請求項 2】

前記、ゴム成分において炭素及び水素原子の割合が99%以上であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

前記、樹脂組成物が更に置換基を有していてもよいポリフェニレンオキサイド、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、脂環式構造を有するポリオレフィンの何れかを含有することを特徴とする請求項2に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

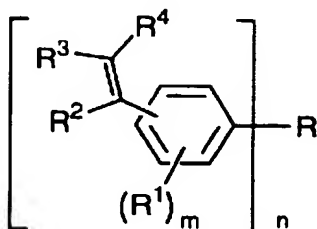
前記、樹脂組成物が更に第二の架橋成分としてフェノール樹脂、エポキシ樹脂、シアネート樹脂、ビニルベンジルエーテル樹脂、マレイミド樹脂の何れかを含

有していることを特徴とする請求項 2 に記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

下記一般式：

【化 1】



(式中、R は炭化水素骨格を表し、 R^1 は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を表し、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表し、m は 1 ～ 4 の整数、n は 2 以上の整数を表す。)

で示される多官能スチレン基を有する重量平均分子量 1000 以下の架橋成分と、スチレン残基を有する重量平均分子量 5000 以上のゴム成分を含有する樹脂組成物を有機または無機のクロス、不織布、フィルムに含有または塗布した硬化性のフィルム。

【請求項 6】

請求項 5 に記載のフィルムの少なくとも一方の面に導体層を有する硬化性のフィルム。

【請求項 7】

請求項 6 に記載のフィルムを硬化したことを特徴とする硬化フィルム。

【請求項 8】

請求項 5 に記載の硬化性のフィルムの硬化物を絶縁層とする電気部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高周波信号を取り扱う電子機器の絶縁材料に好適なゴム成分を含有する樹脂組成物及びそれを用いたフィルムと電気部品に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年のデバイスの高度化及びメディアの多様化に伴い、通信・伝達される情報量は加速度的に増加している。情報伝達はより高速化、高周波数化し、無線通信、携帯電話等の情報通信機器の信号帯域や、コンピュータ及びその周辺機器のクロック周波数はGHz帯に達している。高周波領域では電流が導体の表面を流れる「表皮効果」と呼ばれる現象が顕著となり、表面粗さが大きくなるほど伝送損失は大きくなる。このため、処理速度を高速化するためには、導体層の表面粗さを小さくすることが求められる。

【0003】

しかし一方で、導体層の表面荒さは基板となる絶縁体樹脂との密着性を高める効果をもたらしており、表面粗さの小さな導体層では樹脂との十分な密着性が得られず、断線などの欠陥が生じやすいという問題がある。

【0004】

配線板の導体層としては主に銅箔が用いられており、これまでに銅箔と樹脂との密着性を向上させるために、接着剤で銅箔と樹脂テープを接着する、銅合金箔を用いる等の方法が提案されている。例えば、特開平6-5660号公報ではビニルシランと有機過酸化物を加えた接着剤で銅箔と樹脂テープとを接着している。また、特開2002-226928号公報では少量の添加元素を加えた銅合金によって接着性を改善している。

【0005】

【特許文献1】

特開平6-5660号公報

【特許文献2】

特開2002-226928号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

上記のような、導体層と樹脂基板間の密着強度を向上させるための接着剤の使用や導体層自体の組成の改変は、工程数が増えコスト的に不利となる。また、接

着剤の存在は誘電特性に悪影響を与える可能性が考えられる。

【0007】

本発明の目的は、基板となる樹脂にゴム成分を加えることにより、接着剤の使用や導体層の改良などの処理を施さずに、導体層との密着性に優れた樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

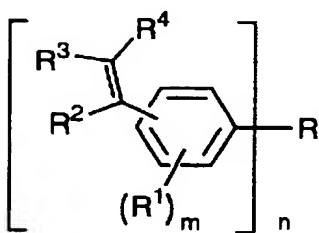
本発明のゴム成分を含む樹脂組成物について説明する。

【0009】

本発明のゴム成分を含む樹脂組成物は、基本的には下記一般式：

【0010】

【化1】



【0011】

(式中、Rは炭化水素骨格を表し、R¹は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を表し、R²、R³及びR⁴は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、mは1～4の整数、nは2以上の整数を表す。)

で示される重量平均分子量1000以下の架橋成分と、スチレン残基を有する重量平均分子量5000以上のゴム成分を含有することを特徴とする高接着性樹脂組成物である。

【0012】

架橋成分である多官能スチレン化合物には、極性基が含まれないため、極めて低い誘電率と誘電正接が得られる。スチレン化合物の好ましい例として、1, 2-ビス(p-ビニルフェニル)エタン、1, 2-ビス(m-ビニルフェニル)エ

タン、1-(p-ビニルフェニル)-2-(m-ビニルフェニル)エタン、1,4-ビス(p-ビニルフェニルエチル)ベンゼン、1,4-ビス(m-ビニルフェニルエチル)ベンゼン、1,3-ビス(p-ビニルフェニルエチル)ベンゼン、1,3-ビス(m-ビニルフェニルエチル)ベンゼン、ビスビニルフェニルメタン、1,6-(ビスビニルフェニル)ヘキサン及び側鎖にビニル基を有するジビニルベンゼン重合体(オリゴマー)が挙げられる。本架橋成分の重量平均分子量(GPC, スチレン変換値)は1000以下である。

【0013】

本発明では、架橋成分と相溶性のよいスチレン残基を含むゴム成分を低誘電正接架橋成分とブレンドすることにより、樹脂組成物の硬化物にフィルム形成能、柔軟性及び接着性を付与している。これにより、絶縁層と導体層との剥離が生じにくい、すなわち信頼性の高い各種の配線板及びTABテープの作製が可能となる。ゴム成分の例としては、スチレン-ブタジエン、スチレン-イソプレン、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン、スチレン-マレイン酸-ブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、アクリロニトリル-エチレン-プロピレン-スチレンなどが挙げられる。ゴム成分の分子量は、5000以上である。より好ましくは5000~100000であることが望ましい。分子量が小さいと、フィルム形成能、柔軟性、接着性が不十分になる場合がある。また、分子量が大きすぎると樹脂組成物をワニス化した際に粘度が高くなり、混合攪拌、成膜、含浸が困難になる可能性がある。ゴム成分の種類に特に制限はなく、2種類以上混合して用いてもよい。

【0014】

また、ゴム成分の構成元素全体に対して炭素原子及び水素原子の割合が99%以上のゴム成分を用いることにより、より一層の低誘電正接化を図ることが出来る。好ましい例としてはスチレン-ブタジエンが挙げられる。スチレン-ブタジエンは架橋成分である多官能スチレン化合物との相溶性が高く、誘電率が低い。これにより、低誘電正接架橋成分の誘電特性を損なうことなく、樹脂組成物に柔軟性・接着性を付与することが出来る。一分子あたりのスチレン部位とブタジエン部位との比率については、スチレン部位の比率が30~80wt%となること

が望ましい。スチレン部位の比率が小さすぎると架橋成分である多官能スチレン化合物への相溶性が低下し、樹脂組成物の成膜性、強度、柔軟性が不十分となる。また、スチレン部位の比率が大きすぎると樹脂組成物の柔軟性、接着性が低下し、ピール強度が小さくなる。

【0015】

さらに本発明では、高分子量体を含有させることによって、樹脂組成物に機械強度を付与することができる。高分子量体の分子量は、5000～100000であることが望ましい。分子量が小さすぎると機械強度が不十分になる場合があり、大きすぎるとワニスの粘度が高くなる。高分子量体の例としては、置換基を有していてもよいポリフェニレンオキサイド、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、脂環式構造を有するポリオレフィンが挙げられる。中でも、ポリフェニレンオキサイド、環状ポリオレフィンは強度や低誘電正接化の観点から好ましい。これらの高分子量体は複合して用いてもよい。

【0016】

また、第二の架橋成分としてフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ビニルベンジルエーテル樹脂、シアネート樹脂、マレイミド樹脂等の極性基を含む汎用の硬化性樹脂を高接着性樹脂組成物に含有させることにより、樹脂組成物の機械強度を向上させることも可能である。

【0017】

本発明では、高接着性樹脂組成物を有機溶媒に溶解して、有機または無機のクロス、不織布、フィルムに含浸または塗布後、乾燥させることにより、容易に硬化性のフィルムを作製することが出来る。乾燥条件は、高接着性樹脂組成物の組成、ワニス化に用いた有機溶媒の種類にもよるが、例えば有機溶媒としてトルエンを用いた場合の乾燥条件は、80～100℃で30～90分程度乾燥することが望ましい。フィルムの基材については特に制限はなく、各種ガラスクロス、ガラス不織布、アラミド不織布、液晶ポリマー不織布、液晶ポリマーフィルム及び多孔質PTFE等を用いることが出来る。

【0018】

本高接着性樹脂組成物をワニス化するための有機溶媒は、架橋成分及び高分子

量体を溶解するものであれば特に制限はなく、例として、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類が挙げられる。有機溶媒は、2種類以上混合して用いてもよい。

【0019】

上述した硬化性のフィルムは加熱プレス加工することにより、硬化フィルムとして用いることが出来る。硬化フィルム作製時の硬化条件は、プレス加工の場合は150～180℃で1～3時間、プレス圧力1～5MPaで硬化することが好ましい。

【0020】

本発明では、樹脂組成物を塗布又は含浸したクロス、不織布、フィルムに電解銅箔等の導体箔を重ねあわせ乾燥することにより、両面もしくは片面に導体層を有した硬化性フィルムの作製も可能である。また、加熱プレス加工を行うことにより導体層を有した硬化フィルムを得ることも出来る。両面もしくは片面に導体層を有した硬化性フィルム及び硬化フィルムを通常のエッチング法によって配線加工することにより、伝送損失の小さい各種の配線板及びTABテープを作製することが可能となる。さらに、配線加工後の硬化フィルムを、例えば上述した硬化性のフィルムを介して複数層重ね、加熱プレス加工することにより多層配線板の作製も可能である。

【0021】

本発明の高接着性樹脂組成物は硬化触媒を添加しなくとも加熱のみによって硬化することができるが、硬化効率の向上を目的として、スチレン基を重合しうる硬化触媒を添加することができる。その添加量には特に制限はないが、硬化触媒の残基が誘電特性に悪影響を与える恐れがあるので、前記架橋成分及び高分子量体もしくは第二架橋成分の合計100重量部に対して、0.0005～10重量部とすることが望ましい。硬化触媒を前記範囲で添加することにより、スチレン基の重合反応が促進され、低温で強固な硬化物を得ることができる。スチレン基

の重合を開始しうるカチオン又はラジカル活性種を、熱又は光によって生成する硬化触媒の例を以下に示す。カチオン重合開始剤としては、 BF_4 、 PF_6 、 AsF_6 、 SbF_6 を対アニオンとするジアルルヨードニウム塩、トリアリルスルホニウム塩及び脂肪族スルホニウム塩が挙げられ、旭電化工業製 SP-70、172、CP-66、日本曹達製 CI-2855、2823、三新化学工業製 SI-100L 及び SI-150L 等の市販品を使用することができる。ラジカル重合開始剤としては、ベンゾイン及びベンゾインメチルのようなベンゾイン系化合物、アセトフェノン及び 2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンのようなアセトフェノン系化合物、チオキサントン及び 2, 4-ジエチルチオキサントンのようなチオキサンソン系化合物、4, 4'-ジアジドカルコン、2, 6-ビス (4'-アジドベンザル) シクロヘキサノン及び 4, 4'-ジアジドベンゾフェノンのようなビスアジド化合物、アゾビスイソブチルニトリル、2, 2-アゾビスプロパン、m, m'-アゾキシスチレン及びヒドラゾンのようなアゾ化合物、ならびに 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン及び 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキシ-3、ジクミルパーオキシドのような有機過酸化物等が挙げられる。特に、官能基を持たない化合物の水素引き抜きを生じさせ、架橋成分と高分子量体間の架橋をもたらしうる有機過酸化物又はビスアジド化合物を添加することが望ましい。

【0022】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、誘電特性に優れた多官能スチレン化合物を含有する低誘電正接樹脂と表面粗さの小さな (ロープロファイル) 銅箔との密着性を改善する検討を行った。その結果、ゴム成分を低誘電正接樹脂中に分散させることにより、誘電率が 3.0 以下、誘電正接が 0.003 以下という低誘電正接樹脂の優れた誘電特性を損なうことなく、樹脂とロープロファイル銅箔との接着力を 0.8 kN/m 以上に大幅に向上できることが判明した。

【0023】

以下に、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明する。尚、以下の説明中に部とあるのは、特に断りのない限り重量部を指す。

【0024】

表1に本発明の実施例と比較例の組成及びその特性を示す。以下に実施例及び比較例に使用した試薬の名称、合成方法、ワニスの調整方法及び作成物の評価方法を説明する。

(1) 1, 2-ビス(ビニルフェニル)エタン(BVPE)の合成

1, 2-ビス(ビニルフェニル)エタン(BVPE)は、以下に示すような公知の方法で合成した。500mlの三つ口フラスコにグリニャール反应用粒状マグネシウム(関東化学製)5.36g(220mmol)をとり、滴下ロート、窒素導入管及びセプタムキャップを取り付けた。窒素気流下、スターラーによってマグネシウム粒を攪拌しながら、系全体をドライヤーで加熱脱水した。乾燥テトラヒドロフラン300mlをシリンジにとり、セプタムキャップを通じて注入した。溶液を-5℃に冷却した後、滴下ロートを用いてビニルベンジルクロライド(VBC, 東京化成製)30.5g(200mmol)を約4時間かけて滴下した。滴下終了後、0℃/20時間、攪拌を続けた。反応終了後、反応溶液をろ過して残存マグネシウムを除き、エバポレーターで濃縮した。濃縮溶液をヘキサンで希釈し、3.6%塩酸水溶液で1回、純水で3回洗浄し、次いで硫酸マグネシウムで脱水した。脱水溶液をシリカゲル(和光純薬製ワコーゲルC300)/ヘキサンのショートカラムに通して精製し、真空乾燥してBVPEを得た。得られたBVPEはm-m体(液状), m-p体(液状), p-p体(結晶)の混合物であり、収率は90%であった。¹H-NMRによって構造を調べたところその値は文献値と一致した(6H-ビニル: α -2H, 6.7, β -4H, 5.7, 5.2; 8H-アロマティック: 7.1~7.35; 4H-メチレン: 2.9)。このBVPEを架橋成分として用いた。

(2) その他の構成部材

その他の構成部材として以下に示すものを使用した。

【0025】

ゴム成分;

ABS: アルドリッチ製ポリ(アクリロニトリル-コーブタジエン-コースチレン)

S B : アルドリッチ製ポリスチレン-ブロッカーポリブタジエン
高分子量体;

P P E : アルドリッチ製、ポリ-2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンオ
キシド

汎用硬化性樹脂;

E p 8 2 8 : 油化シェル製ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エピコート
E p 8 2 8)

硬化触媒;

2 5 B : 日本油脂製 2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルパーオキ
シ) ヘキシン-3 (パーヘキシン 2 5 B)

C P 6 6 : 旭電化製熱酸発生剤

有機不織布;

クラレ製液晶ポリマー不織布 M B B K 4 0

(3) ワニスの調製方法

所定量の高分子量体, 架橋成分, ゴム成分及び硬化触媒をクロロホルムに溶解することによって樹脂組成物のワニスを作製した。

(4) 樹脂板の作製

前記ワニスを P E T フィルムに塗布して乾燥した後に、これを剥離して P T F E 製のスペーサー内に所定量入れ、銅箔とポリイミドフィルム及び鏡板を介して真空下、加熱及び加圧することにより銅箔付き樹脂板として作製した。加熱条件は、 $120^{\circ}\text{C}/30$ 分、 $150^{\circ}\text{C}/30$ 分、 $180^{\circ}\text{C}/100$ 分で、プレス圧力 1.5 MPa の多段階加熱とした。フィルムの大きさは $70 \times 70 \times 1\text{ mm}$ とした。

(5) 硬化フィルムの作製

前記ワニスを不織布に塗布して乾燥した後に、樹脂を含有した不織布, 銅箔, ポリイミドフィルム及び鏡板を重ね合わせ、真空下で、加熱及び加圧して硬化物としての銅箔付き複合フィルムを作製した。加熱条件は、 $120^{\circ}\text{C}/30$ 分、 $150^{\circ}\text{C}/30$ 分、 $180^{\circ}\text{C}/100$ 分で、プレス圧力 1.5 MPa の多段階加熱とした。フィルムの大きさは $150 \times 70 \times 0.005 \sim 0.01\text{ mm}$ とした。

(6) ピール強度

ピール強度測定用サンプルは、各樹脂組成物をロープロファイル電解銅箔（厚さ： $18\mu\text{m}$ ，表面粗さ： $2.6\mu\text{m}$ ）の粗面上に硬化複合フィルムの作製方法と同様の条件で樹脂層を形成して作製した。硬化複合フィルムは厚さ $0.005\sim 0.01\text{mm}$ 、大きさは $70\times 150\text{mm}$ とした。複合フィルム上のロープロファイル電解銅箔を幅 10mm に切断して、そのピール強度を測定した。

（７）誘電率及び誘電正接の測定

誘電率，誘電正接は空洞共振法（アジレントテクノロジー製 8722ES 型ネットワークアナライザー，関東電子応用開発製空洞共振器）によって、 10GHz での値を観測した。

（８）引張強度及び伸びの測定

引張強度及び伸びは、島津製 AGS-100 型引張試験機を用い、厚さ 1mm ，幅 1mm ，長さ 70mm の柱状サンプルを用い、室温，支点間距離 20mm ，引張速度 $10\text{mm}/\text{分}$ の条件で測定した

〔比較例 1〕

比較例 1 は、架橋成分である BVPE と、BVPE の重量に対して 1 部の硬化触媒 25B からなる樹脂組成物の例である。この組成物の硬化物は、PTFE 製のスペーサーとロープロファイル銅箔を重ねて 2 枚のガラス板で挟み込んだ間に無溶剤の状態です樹脂組成物を注入して密閉し、加熱して硬化することにより銅箔付き樹脂板として作製した。しかし、本樹脂板は柔軟性及び接着性に乏しく、ピール強度も $0.23\text{kN}/\text{m}$ と低い値を示した。

【0026】

〔実施例 1〕

実施例 1 は、架橋成分である BVPE とゴム成分である ABS をそれぞれ 50 部、ならびに樹脂成分の重量に対して 1 部の硬化触媒 25B からなる樹脂組成物の例である。この組成物の硬化物は、上述した方法で樹脂板として作製した。作製した樹脂板のピール強度は $1.18\text{kN}/\text{m}$ となり、一般的に、実用上問題ないとされる値 ($0.8\text{kN}/\text{m}$) を上回った。これより、樹脂組成物にゴム成分を加えることによって、樹脂板に優れた接着性を付与することが可能となった。

【0027】

[実施例 2]

実施例 2 は、樹脂組成物の硬化物の低誘電正接化を図るために、ゴム成分として実施例 1 の A B S に代えて、炭素原子と水素原子から構成され、極性基を含まない S B を含有する樹脂組成物の例である。この組成物の硬化物は、上述した方法で樹脂板として作製した。作製した樹脂板のピール強度は 1.21 kN/m となり、実施例 1 と同様、優れた接着性を示した。また、誘電率が 2.35、誘電特性が 0.0029 と低い値を示した。これより、極性基を含まないゴム成分の添加は、優れた誘電特性を保持しながら、樹脂板に十分な接着性を付与するのに有効な手段であることがわかる。

【0028】

[実施例 3]

実施例 3 は、架橋成分である B V P E と高分子量体である P P E をそれぞれ 50 部、ゴム成分である S B を 25 部、ならびに架橋成分及び高分子量体の重量に対して 1 部の硬化触媒 25 B からなる樹脂組成物の例である。この組成物の硬化物は、上述した方法で樹脂板として作製した。本樹脂板は高分子量体を加えたことにより機械強度が向上し、引張強度は 79.6 MPa という高い値を示した。また、極性基を含まない P P E を高分子量体として用いたことにより、誘電率は 2.43、誘電正接は 0.0021 と低い値を示した。ピール強度は 1.34 kN/m であり、実施例 2 と同様、優れた接着性を示した。

【0029】

[実施例 4]

実施例 4 は、架橋成分である B V P E と第二架橋成分であるビスフェノール A 型エポキシ樹脂 E p 8 2 8 をそれぞれ 50 部、ゴム成分である P S B を 25 部、ならびに架橋成分及び第二架橋成分の重量に対して 1 部の硬化触媒 C P 6 6 からなる樹脂組成物の例である。この組成物の硬化物は、上述した方法で樹脂板として作製した。作製した樹脂板の引張強度は 71.3 MPa と高い値を示した。第二架橋成分として硬化性樹脂を加えることにより、実施例 3 に示した高分子量体を添加した樹脂板と同等の機械強度を付与することができた。

【0030】

【表 1】

表 1

		比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
組成比	BVPE	100	50	50	50	50
	ABS	0	50	0	0	0
	SB	0	0	50	25	25
	PPE	0	0	0	50	0
	Ep828	0	0	0	0	50
	25B	1	1	1	1	0
	CP66	0	0	0	0	1
特性	誘電率	2.56	2.78	2.35	2.43	2.68
	誘電正接	0.0017	0.023	0.0029	0.0021	0.014
	ピール強度 (kN/m)	0.23	1.18	1.21	1.34	1.33
	引張強度 (MPa)	31.2	36.6	33.2	79.6	71.3

【0031】

[比較例 2]

比較例 2 は、架橋成分である BVPE と高分子量体である PPE をそれぞれ 50 部、ならびに樹脂成分の重量に対して 1 部の硬化触媒 25B からなる樹脂組成物を液晶ポリマーの不織布 MB BK 40 に塗布、乾燥して作製した硬化性のフィルム の例である。作製した硬化性のフィルムは、もろく、ひび割れが生じやすいことから、取り扱い性の悪さに問題を有する。

【0032】

[実施例 5]

実施例 5 は、実施例 3 の樹脂組成物、すなわち架橋成分である BVPE と高分子量体である PPE をそれぞれ 50 部、ゴム成分である PSB を 25 部、ならびに架橋成分及び高分子量体の全重量に対して 1 部の硬化触媒 25B からなる樹脂組成物を液晶ポリマーの不織布 MB BK 40 に塗布して作製した硬化性のフィルム の例である。本硬化性のフィルムは、比較例 2 と同様の方法で作製した。作製した硬化性のフィルムは、柔軟性、接着性に富み、取り扱い性に優れていた。本硬化性のフィルムを銅箔と重ね合わせ、プレス加工もしくはラミネート加工を施

すことにより、信頼性の高い銅張り積層板を容易に得ることが可能となる。

【0033】

〔実施例 6〕

実施例 3 の樹脂組成物を MB BK 40 に塗布した後、ロープロファイル銅箔の粗面に貼り付けて乾燥することにより、片面に導体銅箔を有する硬化性のフィルムを得ることが出来る。本硬化性のフィルムの導体銅箔との密着性は良好であった。本硬化性のフィルムは取り扱い性に優れ、重ね合わせて真空中でプレス加工を施すことで容易に多層積層板を作製できる。また、重ね合わせる枚数を調整することにより、多層積層板の積層数を任意にコントロールすることが可能となる。

【0034】

〔比較例 3〕

比較例 2 で作製した硬化性のフィルムを 2 枚のロープロファイル銅箔で挟み、真空中でプレス加工を施すことにより両面銅張り硬化フィルムを作製し、以下の方法で表面に配線を形成した。図 1 に配線作製時のプロセス例を示す。(A) 両面銅張り硬化フィルムにフォトレジスト (日立化成製 HS 425) をラミネートしてテストパターンを露光し、1%炭酸ナトリウム液で現像した。(B) 硫酸 5%、過酸化水素 5%のエッチング液で、未露光部分の銅箔をエッチング除去して両面に導体配線を形成した。(C) 3%水酸化ナトリウム溶液で導体配線上のフォトレジストを除去し、両面に導体配線層を有するフィルム状の配線板を得た。絶縁層である硬化フィルムと銅配線との接着性は弱く、配線幅が $70\ \mu\text{m}$ 以下になると、配線の剥離や銅箔と硬化フィルムとの間にめっき液の染み込みが観察された。

【0035】

〔実施例 7〕

実施例 5 で作製した硬化性のフィルムを用いて、比較例 3 と同様の方法で両面に配線層を有する硬化フィルムを得た。絶縁層である硬化フィルムは優れた接着性及び柔軟性を有し、銅配線との接着性は良好であった。配線幅を $10\ \mu\text{m}$ まで縮小しても配線の剥離、断線等は観察されなかった。実施例 7 の両面に配線を有

する硬化フィルムを用いることにより、配線幅及び配線間隔のファインピッチ化を進めることができ、高周波特性に優れ、信頼性の高い各種の配線板及びTABテープの作製が可能となる。

【0036】

[実施例8]

以下に、実施例6の片面に導体銅箔を有する硬化性のフィルム及び実施例7の両面に配線層を有する硬化フィルムを用いた多層配線板の作成例を示す。図2に配線作製時のプロセス例を示す。(A) 実施例7で得た両面に配線層を有する硬化フィルムを実施例6で得た片面に導体銅箔を有する硬化性のフィルム2枚で挟んで、真空プレスを用いて加熱、加圧して接着した。加熱条件は、120℃/30分、150℃/30分、180℃/100分で、プレス圧力1.5MPaの多段階加熱とした。(B) 作製した多層板の両面の外装銅にフォトレジスト(日立化成製HS425)をラミネートしてテストパターンを露光し、未露光部分のフォトレジストを1%炭酸ナトリウム液で現像した。その後、硫酸5%、過酸化水素5%のエッチング液で露出した銅箔をエッチング除去し、3%水酸化ナトリウム溶液で残存するフォトレジストを除去して外装配線を形成した。(C) 作製した多層配線板にドリル加工でスルーホールを形成し、配線板をめっき触媒のコロイド溶液に浸漬することにより、表面及びスルーホール内に触媒を付与した。(D) めっき触媒の活性化処理後、無電解めっき(日立化成製CUST2000)により、約1 μ mの種膜を形成した。(E) フォトレジスト(日立化成製HN920)を配線板の両面にラミネートした。(F) スルーホール部及び配線板の端部をマスクして露光後、3%炭酸ナトリウムで現像して開孔部を設置し、電解めっきによってスルー部分にめっき銅を約18 μ m形成した。(G) 電極部分を切断除去し、残存するフォトレジストを5%水酸化ナトリウム水溶液で除去した後、硫酸5%、過酸化水素5%のエッチング液に配線板を浸して約1 μ mエッチングして種膜を除去し多層配線板を作製した。これにより、4層の導体配線層を有する伝送特性に優れた多層配線板を得ることが出来た。

【0037】

【発明の効果】

本発明によれば、極めて低い誘電率と誘電正接を有し、密着性及び柔軟性に優れた樹脂組成物が得られる。これより、本樹脂組成物を用いて作製される各種配線板及びTABテープは高周波特性に優れ、信頼性の高い配線板となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

フィルム状配線板作製時のプロセスを現わす模式図である。

【図2】

フレキシブル多層配線基板作製時のプロセスを現わす模式図である。

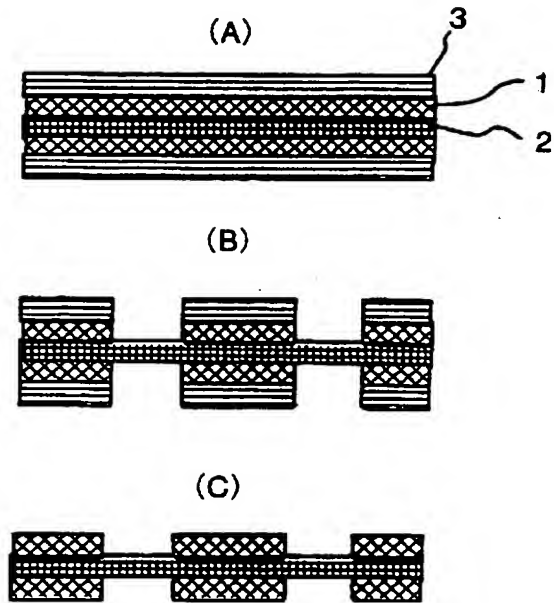
【符号の説明】

1…電解銅箔、2…硬化フィルム、3…フォトリジスト、4…外層配線、5…内層配線、6…スルーホール、7…めっき触媒、8…種膜、9…めっき銅。

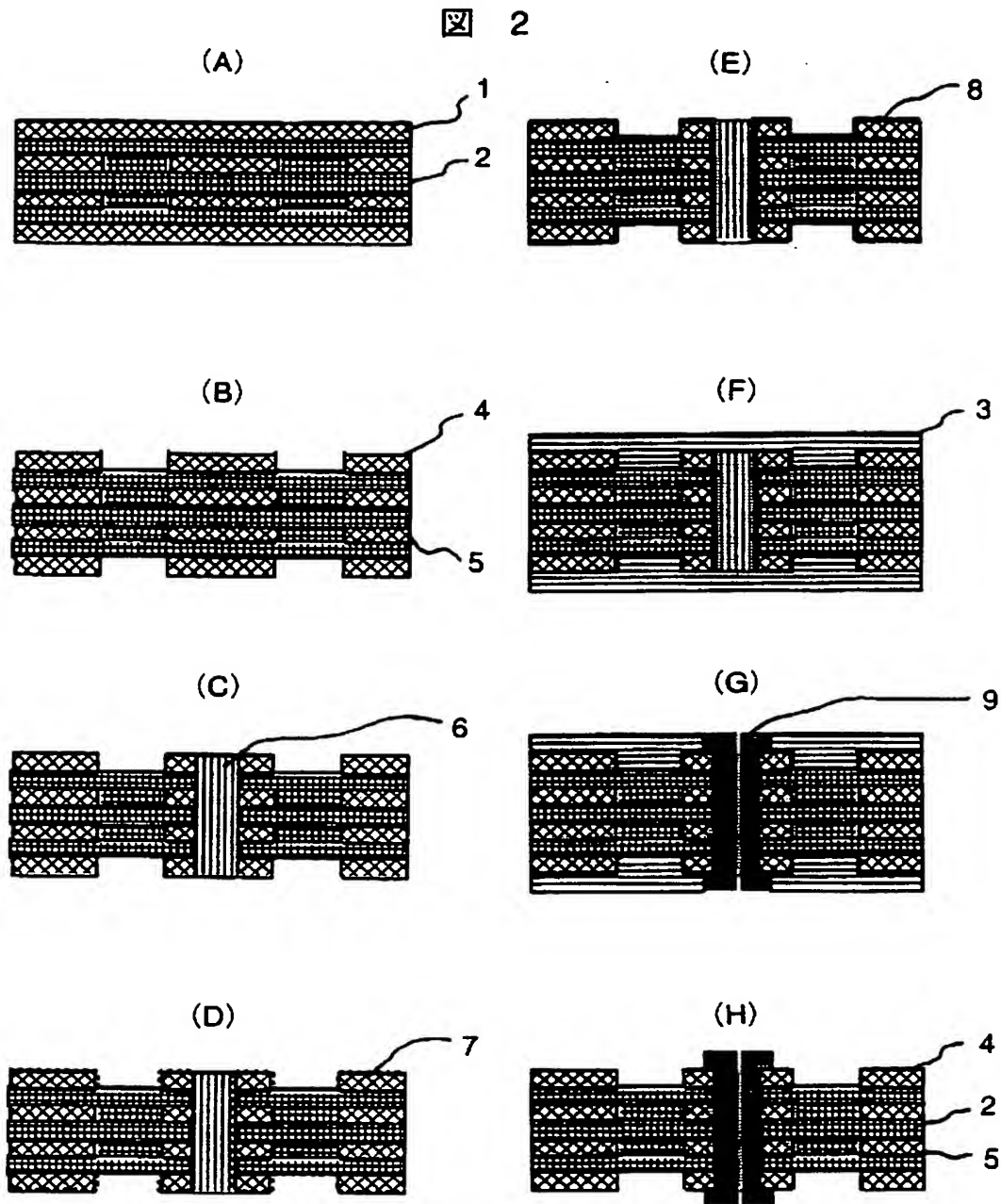
【書類名】 図面

【図 1】

図 1



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

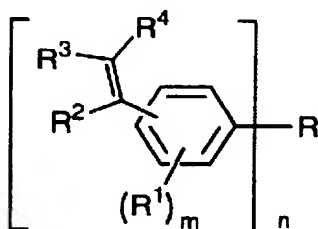
【課題】

誘電率及び誘電正接が低く、低温硬化で薄膜形成可能であり、さらに導体箔との密着性及び柔軟性に優れた高周波信号を取り扱う電子機器の絶縁材料に好適な樹脂組成物、その硬化物ならびに該組成物を用いたフィルム基材と電気部品を提供する。

【解決手段】

下式：

【化1】



(式中、Rは炭化水素骨格を表し、R¹は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を表し、R²、R³及びR⁴は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、mは1～4の整数、nは2以上の整数を表す。)

で示される複数のスチレン基を有する重量平均分子量1000以下の架橋成分と、スチレン残基を有する重量平均分子量5000以上のゴム成分を含有する低誘電正接樹脂組成物とその硬化物、および該組成物を用いたフィルム基材と電気部品。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 2 0 0 1 8 2
受付番号	5 0 3 0 1 2 1 0 4 7 3
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 7 月 2 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 7月23日
-------	-------------

特願 2 0 0 3 - 2 0 0 1 8 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 1 0 8]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区神田駿河台 4 丁目 6 番地
氏 名 株式会社日立製作所